



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 21 628 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 21 628.5
㉔ Anmeldetag: 23. 5. 97
㉕ Offenlegungstag: 26. 11. 98

㉙ Int. Cl. 6:
C 08 L 69/00
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 K 5/523
C 08 J 5/00
C 09 K 21/06

DE 197 21 628 A 1

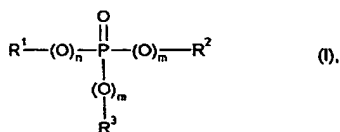
㉙ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Bödiger,
Michael, Dr., 41539 Dormagen, DE; Wittmann,
Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Alberts, Heinrich,
Dr., 51519 Odenthal, DE; Horn, Klaus, Dr., 41539
Dormagen, DE

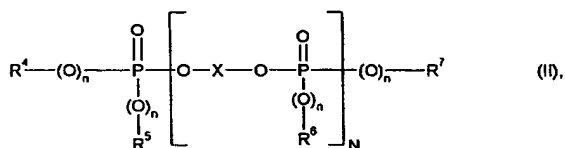
⑤4 Flammwidrige hochwärmeformbeständige Polycarbonat-Formmassen mit hoher Fließnahtfestigkeit

⑤7 Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
B) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,
C) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus
C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C), einer Phosphorverbindung der Formel (II)



D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/m³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

DE 197 21 628 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Formmassen aus Polycarbonaten und Pfpfopolymerisaten, die durch eine wirksame Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung flammwidrig ausgerüstet sind. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine sehr hohe Fließnahtfestigkeit und exzellente Flammwidrigkeit aus.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfpfopolymer Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Fließnahtfestigkeit sowie in der thermischen Beständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammenschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z. B. dem Verarbeitungsprozeß gegenüber. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammenschutzes relativ hohe Mengen Flammenschutzmittel benötigt werden, die die Wärmeformbeständigkeit stark erniedrigen.

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und Pfpfopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Diese Mischungen zeigen zwar eine gute Flammwidrigkeit und eine reduzierte Formenbelagsbildung, besitzen aber nicht die für viele Anwendungen geforderte hohe Fließnahtfestigkeit und Flammenschutzwirkung. Mit zunehmendem Molekulargewicht der oligomeren Phosphate nimmt die Wirksamkeit bezüglich Flammschutz ab.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus Polycarbonat, Styrol-Copolymerisat, ABS-Pfpfopolymerisat und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel beschrieben. Als Nachteil ist auch hier die durch die Styrolcopolymerisate verursachte niedrige Fließnahtfestigkeit zu erwähnen.

Gemäß DE-A 195 47 013 besitzen Formmassen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel eine ausgezeichnete Flammwidrigkeit. Monophosphate sind in den erfindungsgemäßen Formmassen nicht enthalten.

In EP-A 0 731 140 werden Polymermischungen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel beschrieben. Diese Mischungen besitzen gute Flammwidrigkeit und gute thermische Stabilität. Nachteilig ist jedoch, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammenschutzmittels (V-0 bei 1,6 mm Dicke gemäß UL 94 V) mindestens 5 Gew.-Teile der Phosphorverbindung benötigt werden, was negative Auswirkungen auf die Wärmeformbeständigkeit hat.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß halogenfreie Formmassen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und eine Flammenschutzadditiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer Phosphorverbindung eine sehr günstige Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem mechanischem Niveau (Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit) und exzellenter Flammwidrigkeit aufweisen.

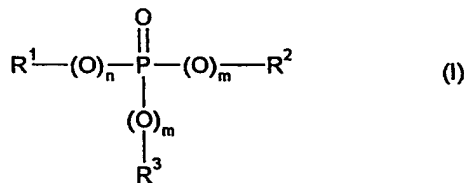
Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 70 bis 98 Gew. -Teilen, vorzugsweise 75 bis 98 Gew. -Teilen, besonders bevorzugt 80 bis 98 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew. -Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Pfpfopolymerisats,

C) 0,5 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



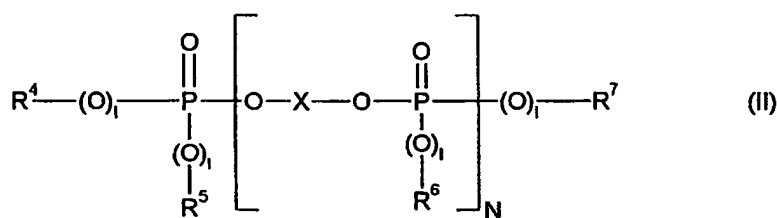
worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R^4, R^5, R^6, R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

l unabhängig voneinander 0 oder 1,

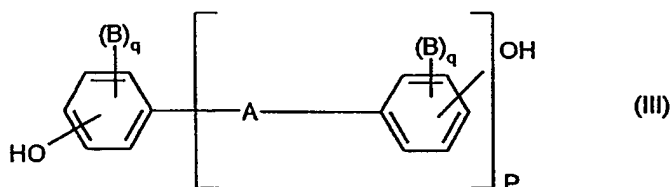
N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

D) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



worin

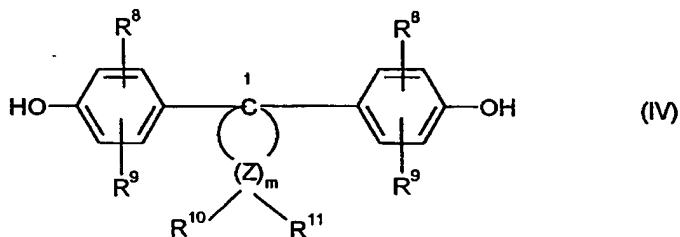
A eine Einfachbindung, C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, $-S-$ oder $-SO_2-$,

B Chlor, Brom

q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

oder alkyldsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^{10} und R^{11} für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^{10} und R^{11} gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2- und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt wer-

den kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-tert.-Butylphenol oder aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol), p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und/oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\overline{M}_w , Gewichtsmittel, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1 Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann das aromatische Polycarbonat A aus einem Gemisch von zwei oder mehr Polycarbonaten A.1 und A.2 mit gleicher oder verschiedener Struktur ersetzt werden, die unterschiedliche reale Lösungsviskositäten haben. Vorzugsweise haben die Polycarbonate gleiche Strukturen.

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Gewichtsanteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 10 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt. Vorzugsweise ist die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09, d. h. relative Lösungsviskosität (A.2) – relative Lösungsviskosität (A.1) \geq 0,06, insbesondere \geq 0,09. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Einer der beiden Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch kann ein recyceltes Polycarbonat sein. Unter recyceltem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufbereitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

Komponente B

Die Pffropfpolymerisate B) umfassen z. B. Pffropfpolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393–406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B) umfassen Pffropfpolymerisate aus:

- B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus
 - B.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - B.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. -phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- B.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B) sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate B) sind Pffropfpolymerisate, die durch Pffropfreaktion von

- I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf
- II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pffropfgrundlage,

erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfpfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfpfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfpfpolymerisats B) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm , betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pfpfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfpfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pfpfreaktion die Pfpfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfpfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfpfpolymerisat B) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfpfmonomeren in Gegenwart der Pfpfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfpfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgefropften Pfpfmonomeren zur Pfpfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pfpfpolymerisate B) sind z. B. auch Pfpfpolymerisate aus

- a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf B), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfpfgrundlage und
- b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfpfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate B) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf(a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pfpfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

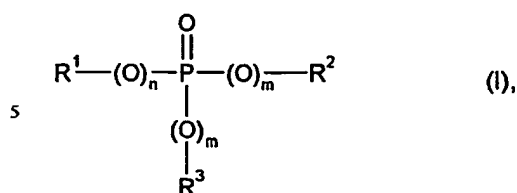
Weitere geeignete Pfpfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat D) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Pfpfpolymerisat B) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Komponente C)

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung C.1) und einer Phosphorverbindung C.2). Komponente C.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar.



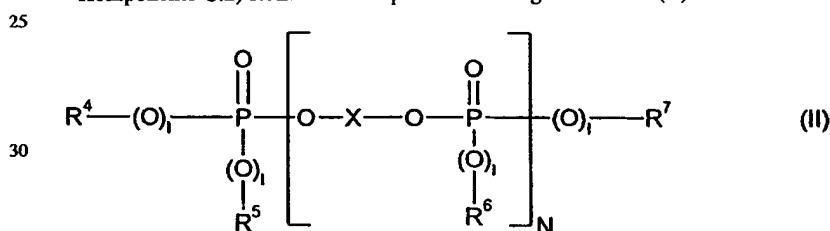
10 In der Formel bedeuten

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, m 0 oder 1 und n 0 oder 1.

15 Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente C.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^3 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl und Naphthyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Phenyl.

20 Bevorzugte Phosphorverbindungen C.1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente C.2) stellt eine Phosphorverbindung der Formel (II) dar.



35 In der Formel bedeuten R^4 , R^5 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt sind Phenyl, Naphthyl, Benzyl. Die aromatischen Gruppen R^4 , R^5 , R^6 und R^7 können ihrerseits mit Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

40 X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon.

1 in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist 1 gleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2, einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente C.2) können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2.

45 Die erfindungsgemäßen Polymersmischungen enthalten als Flammschutzmittel eine Mischung aus C.1) und C.2). Die Mengenverhältnisse von C.1) und C.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% C.1) und 90 bis 10 Gew.-% C.2) (jeweils bezogen auf C)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 1 2 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% C.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 50 60 Gew.-% C.2).

Komponente D

Die fluorierten Polyolefine D) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine D) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine D) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, No. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

65 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine D) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate D) mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate B) eingesetzt.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und D) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisates B) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates D) in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pfpfopolymerisate B) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B) schließt den Anteil des Pfpfopolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfpfopolymerisat und fluorierten Polyolefinen mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D) bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine D) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Fa. DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknethern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A) bis D) sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A) bis D) sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente D) vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B) eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore oder Drucker oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z. B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit und Flammwidrigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele

Komponente A.1)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.2)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,195 bis 1,205 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.3)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,305 bis 1,315 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.4)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,235 bis 1,245 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C)

C.1) Triphenylphosphat (Disflamoll® TP der Firma Bayer AG)
C.2) m-Phenyl-bis(di-phenyl-phosphat)(Fyroxflex RDP der Firma Akzo)

Komponente D

Tetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® der Firma DuPont) als koagulierte Mischung aus einer Pfropfpolymerisat-Emulsion B) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D) in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,3 μm .

Herstellung der koagulierten Mischung

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats B) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis D erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Masstemperatur ist 220–240°C.

Von den Formmassen werden auf einer Spritzgußmaschine Stäbe der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ (Verarbeitungstemperatur 260°C) hergestellt, an denen sowohl die Messung der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (nach Methode ISO 180 1A) als auch die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B gemäß DIN 53 460 erfolgt.

Zur Ermittlung der Fließhaftfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig eingespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflammdauer von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probestab; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt „nicht bestanden“ und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von $\geq 30 \text{ s}$ aufweisen.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 gegeben:

Tabelle 1Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A3 PC 3	SAN	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	a _n F [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
1	55,0	38,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	56,7	80,9	135	V-0
2 (Vgl)	55,0	35,0	---	3,0	4,5	0,50	1,50	0,5	54,4	17,5	135	V-0
3 (Vgl)	55,0	33,0	---	5,0	4,5	0,50	1,50	0,5	50,5	11,4	133	V-1
4	93,0	---	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	65,0	93,1	136	V-0
5	---	---	93,0	---	4,5	0,50	1,50	0,5	66,0	87,8	136	V-0
6	65,0	28,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	57,0	83,7	135	V-0
7	45,0	48,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	52,0	78,3	133	V-0
8	84,5	10,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	65,0	92,1	137	V-0
9	74,5	20,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	63,0	92,6	137	V-0
10	64,5	30,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	61,0	93,1	137	V-0
11	54,5	40,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	58,0	85,3	136	V-0

Tabelle 2:**Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A4 PC 4	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
12	---	---	93,0	4,7	0,50	1,50	0,3	57,0	133	V-0
13	---	---	92,0	4,7	0,75	2,25	0,3	55,0	128	V-0
14	---	---	91,0	4,7	1,00	3,00	0,3	49,0	124	V-0
15	---	---	90,0	4,7	1,25	3,75	0,3	46,0	121	V-0
16 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	1,50	4,50	0,3	40,0	115	V-0
17 (Vgl)	---	---	93,0	4,7	2,00	---	0,3	59,0	132	n.b.
18 (Vgl)	---	---	92,0	4,7	3,00	---	0,3	58,0	128	n.b.
19 (Vgl)	---	---	91,0	4,7	4,00	---	0,3	54,0	123	V-2
20 (Vgl)	---	---	90,0	4,7	5,00	---	0,3	50,0	118	V-2
21 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	6,00	---	0,3	48,0	114	V-1

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine sehr vorteilhafte Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Fließnahtfestigkeit und einer exzellenten Flammwidrigkeit (V-0 bei 1,6 mm gemäß UL-94 V).

Ein Zusatz von Styrolcopolymeren führt zu einem geringen Abfall der Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit und einem drastischen Abfall der Fließnahtfestigkeit.

Eine Erhöhung der Flammschutzmittelmenge zeigt sich in einem starken Rückgang der Wärmeformbeständigkeit.

Wird ein Monophosphat alleine, d. h. ohne Oligophosphat eingesetzt, erreicht der Flammschutz nicht das hohe Niveau wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen.

Patentansprüche

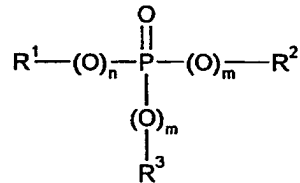
1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 70 bis 98 Gew. -Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,

C) 0,5 bis 5 Gew.-Teile einer Mischung aus

C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



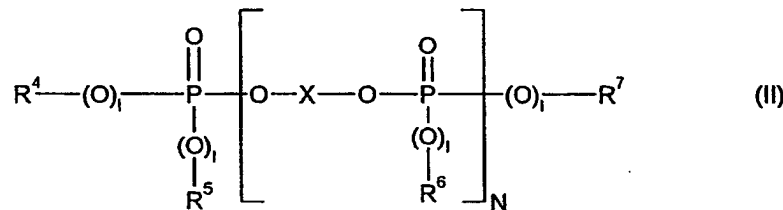
worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C), einer Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

unabhängig voneinander 0 oder 1

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten und

D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 75 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisate B) hergestellt durch Copolymerisation von

5 bis 95 Gew. -Teilen einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf

5 bis 95 Gew. -Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

4. Formmassen gemäß Anspruch 3, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.

5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltende Komponente C) in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung C.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung C.2).

6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C) eine Mischung aus 12 bis 40 Gew.-% C.1) und 60 bis 88 Gew.-% C.2).

7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.1) Triphenylphosphat.

8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.

9. Formmassen gemäß Anspruch 8, wobei X eine Bisphenylisopropylidengruppe darstellt.

10. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei Komponente D) in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B) eingesetzt wird.

11. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleierungsmittel und Antistatika.

12. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65